



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06140572 A**(43) Date of publication of application: **20.05.94**

(51) Int. Cl. **H01L 27/04**
H01L 21/205
H01L 21/318
H01L 27/108

(21) Application number: **04290983**(22) Date of filing: **29.10.92**(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor: **KASAHARA OSAMU**
SAKUMA HIROSHI
TSUCHIYA OSAMU
SUGIURA JUN

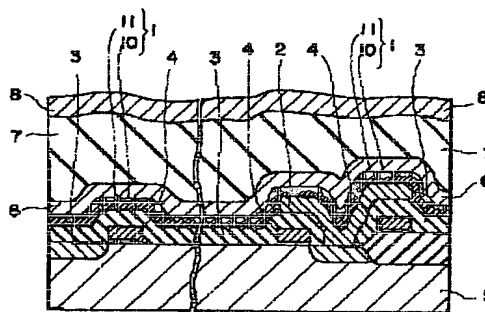
(54) FORMATION OF CAPACITIVE INSULATING FILM**(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a silicon nitride film having a film thickness with sufficient charge storage capacity, by changing a gas to an SiH_3Cl_2 gas halfway after an NH_3 gas is supplied at first under lowering pressure in an initial kernel forming process, and also changing the gas halfway to the SiH_3Cl_2 gas after the NH_3 gas is supplied under given pressure in a film growth process.

CONSTITUTION: A growing process of a natural oxide film 11 over a lower electrode 2 is controlled by using a CVD system with a load lock mechanism so that a natural oxide film 11 can be made thin. In addition, an initial kernel forming process and a film growth process are carried out, in which a silicon nitride film 10 and a silicon nitride oxide film 11 obtained by oxidizing the silicon nitride film 10 are formed with their film thicknesses enough to hold a sufficient charge storage capacity. Then, a capacitive insulating film 1 thicker than a conventional one can be obtained. In this initial kernel forming process, the silicon nitride film 10 is grown on the silicon oxide at a rate nearly equal to that of the growth on the silicon. Consequently, a silicon nitride film 10 with sufficient film thickness,

along with good acid-proof characteristics, can be obtained even on the silicon nitride film.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-140572

(43)公開日 平成6年(1994)5月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 27/04	C	8427-4M		
21/205				
21/318	M	7352-4M		
27/108				
		7210-4M		
			H 0 1 L 27/ 10	3 2 5 C
			審査請求	未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-290983

(22)出願日 平成4年(1992)10月29日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 笠原 修

東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立
製作所デバイス開発センタ内

(72)発明者 佐久間 浩

東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立
製作所デバイス開発センタ内

(72)発明者 土屋 修

東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立
製作所デバイス開発センタ内

(74)代理人 弁理士 大日方 富雄

最終頁に続く

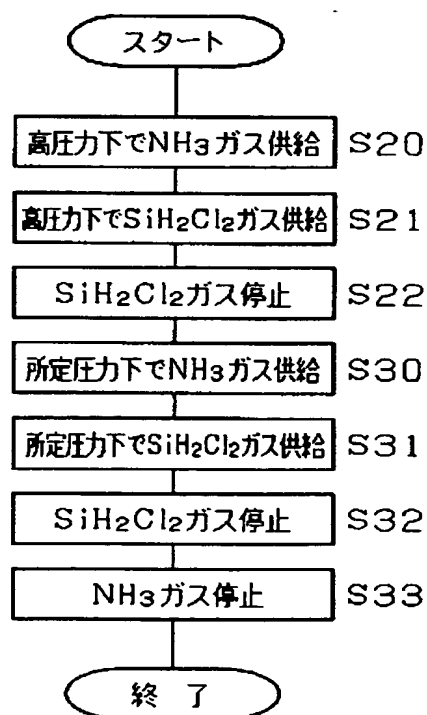
(54)【発明の名称】 容量絶縁膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 ロードロック機構付きのCVD装置を用いることによる容量絶縁膜の薄膜化を実現し得る容量絶縁膜の形成方法を提供する。

【構成】 窒化シリコン膜を形成する際に、膜形成工程を初期核形成処理とその後の膜成長処理との二段階に分け、それらの処理を連続して行なう。初めの初期核形成処理は高圧力 P_1 下で先ず NH_3 ガスのみを供給した後、途中からそれに SiH_2Cl_2 ガスを加えて供給する。後の膜成長処理は P_1 よりも低い所定の圧力 P_2 下で NH_3 ガスのみを供給した後、途中から SiH_2Cl_2 ガスを加えて両反応ガスを供給する。

【効果】 小さな面積で容量値の大きな素子が得られ、DRAMの高集積化が可能になるだけでなく、下部電極の厚さも薄くすることができるので、下部電極の形成過程における異物発生の減少や下部電極の加工や後工程における平坦化などが容易になるなど、製造上の効果も大きい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に下部電極と窒化シリコン膜からなる絶縁膜と上部電極が積層されてなる容量素子の容量絶縁膜を形成するにあたり、所定の圧力下で少なくとも第1の反応ガスと第2の反応ガスとを混合させてなるガスより形成する膜成長処理の前に、前記所定の圧力よりも高圧力下で第2の反応ガスの供給を停止した状態で第1の反応ガスを供給した後、同高圧力下で第1の反応ガスとともに第2の反応ガスを供給する初期核形成処理を行うことを特徴とする容量絶縁膜の形成方法。

【請求項2】 前記初期核形成処理及び前記膜成長処理により窒化シリコン膜を形成した後、熱酸化処理を行って窒化シリコン膜の表面に酸化膜を形成することを特徴とする請求項1記載の容量絶縁膜の形成方法。

【請求項3】 前記第1の反応ガスはアモニア (NH_3) ガスであり、前記第2の反応ガスはジクロロシラン (SiH_2Cl_2) ガスであることを特徴とする請求項1または2記載の容量絶縁膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体技術さらには容量素子を有する半導体集積回路装置に適用して特に有効な技術に関し、例えばDRAM (Dynamic Random Access Memory) のメモリセルにおける容量素子の容量絶縁膜の形成に利用して有用な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、益々高集積化されてきているDRAMの例えば積層形 (スタックトキャパシタ形) のメモリセルにおける容量素子の下部電極と上部電極との間に介設される容量絶縁膜には、一般に窒化シリコン膜を熱酸化してその表面に酸化膜を設けた二層構造の薄膜が用いられている。この窒化シリコン膜はステップカバレッジ (段差被覆性) の優れた熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により形成されるが、通常の減圧CVD装置ではその反応炉内にシリコンでできた半導体ウェハを挿入する時に空気が流入し、下部電極が酸化されてその表面に厚い絶縁性の自然酸化膜が形成される。この自然酸化膜が本来の容量絶縁膜である上記二層構造の薄膜とともに厚い容量絶縁膜を構成し、電荷の蓄積容量の減少をもたらす。そこで、自然酸化膜の膜厚を極力薄くするか若しくは零にするため、不活性ガス雰囲気の前室等を反応炉に連設させて、空気の流入を防ぐようにしたロードロック機構付きのCVD装置の採用が検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した技術には、次のような問題のあることが本発明者らによってあきらかとされた。すなわち、窒化シリコン膜の成長速度はシリコン上よりも酸化シリコン上の方が遅いため、上記ロードロック機構付きの装置を用いて窒化シ

リコン膜を形成すると、図7に示すように、窒化シリコン膜10の膜厚は、ドーパントシリコン (高濃度に不純物を導入させてなる多結晶シリコン) からなる下部電極2上の方が厚く、酸化シリコンからなる層間絶縁膜3などの上の方が薄くなる。そのため、酸化シリコン上の窒化シリコン膜10の耐酸化性が十分に得られず、続いて行う熱酸化工程において、ゲート電極などの下層の多結晶シリコン部分4やシリコン基板5が酸化され、電気抵抗の増大などの特性劣化や下部電極2のシリコン基板5からの剥離などの破壊が引き起こされる虞があり、ロードロック機構付きのCVD装置を用いた容量絶縁膜の薄膜化は困難であるというものである。

【0004】 本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、ロードロック機構付きのCVD装置を用いて、下部電極上の容量絶縁膜となる窒化シリコン膜を十分な電荷の蓄積容量を確保し得る程度の厚さで形成するとともに、それ以外の部分の窒化シリコン膜を十分な耐酸化性を確保し得る程度の厚さで形成することを可能ならしめる容量絶縁膜の形成方法を提供することを主たる目的としている。この発明の前記ならびにそのほかの目的と新規な特徴については、本明細書の記述及び添付図面から明らかになるであろう。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本願において開示される発明のうち代表的なものの概要を説明すれば、下記のとおりである。すなわち、本発明の容量絶縁膜の形成方法においては、容量絶縁膜となる窒化シリコン膜を例えばロードロック機構付きのCVD装置を用いて形成する際に、膜形成工程を初期核形成処理とその後の膜成長処理との二段階に分け、それらの処理を連続して行なうようにした。初めの初期核形成処理は高圧力 P_1 下でまず NH_3 ガスのみを供給した後、途中からそれに SiH_2Cl_2 ガスを加えて供給する。後の膜成長処理は P_1 よりも低い所定の圧力 P_2 下で NH_3 ガスのみを供給した後、途中から SiH_2Cl_2 ガスを加えて供給する。

【0006】

【作用】 上記した手段によれば、ロードロック機構付きのCVD装置を用いることにより、下部電極の表面の自然酸化膜の成長が抑制され、従来の減圧CVD装置 (ロードロック機構なし) において約1.8nmもあつた自然酸化膜の厚さは0.8nm以下にまで薄くなる。この上に初期核形成処理と膜成長処理を行って窒化シリコン膜及びその酸化膜を十分な電荷の蓄積容量を確保し得る程度の厚さ、例えば窒化シリコン膜を6.0nm及びその酸化膜を1.0nmの厚さで夫々形成すると、酸化シリコン膜に換算して4.8nm (窒化シリコン膜及びその酸化膜を夫々同じ厚さで形成すると、従来の装置では5.54nmである。) の厚さの容量絶縁膜が形成される。この際、膜成長処理の前に初期核形成処理を行うことによって、酸化シリコン上における窒化シリコン膜の成長速度がシ

リコン上における成長速度に近づくため、酸化シリコン上においても十分な膜厚の窒化シリコン膜が形成され、耐酸化性も確保される。

【0007】

【実施例】以下に、本発明に係る方法により容量素子と選択用MOSFETとからなるメモリセルを有するDRAMを形成した場合の一例及びその結果を併せて記載し、本発明の特徴とするところをより明確にする。本実施例では、図1に示すように、アンモニア(NH_3)ガス(第1の反応ガス)及びジクロルシラン(SiH_2Cl_2)ガス(第2の反応ガス)の反応により生成される窒化シリコン膜10とその表面の酸化膜11とからなる二層構造の容量絶縁膜1を、積層形(スタックトキャパシタ形)メモリセルの容量素子の下部電極2上に形成した。

【0008】図2には、その容量絶縁膜の形成手順の流れが示されている。先ず、例えばロードロック機構付きの減圧CVD装置(特に図には示さない。)の反応炉の初期条件(反応温度や、真空度など)を設定する(ステップS1)。この際、半導体ウェハの表面を酸化させないために、ロードロック機構の予備室を不活性ガス雰囲気にしておき、その中に半導体ウェハを待機させておくのはいうまでもない。

【0009】次に、予備室から反応炉内に半導体ウェハを移動させ、反応ガスを供給して初期核形成処理を行い(ステップS2)、続いて、膜成長処理を行い(ステップS3)、基板全面に窒化シリコン膜10を被着させる。ここまでは、上記ロードロック機構付きの減圧CVD装置において行なう。

【0010】その後、半導体ウェハを熱酸化して(ステップS4)、窒化シリコン膜10の表面に酸化膜11を形成すれば容量絶縁膜1が基板全面に形成される。しかる後に、その不要部分をフォトリソグラフィ技術及びエッチング技術により除去する(ステップS5)。

【0011】図3には、本発明の最も顕著な特徴の一つである初期核形成処理の具体的手順(S20~S22)及び膜成長処理の具体的手順(S30~S33)の一例が、図4には、その時の反応炉の圧力の経時変化が、図5には、その時の NH_3 ガスの流量の経時変化が、図6には、その時の SiH_2Cl_2 ガスの流量の経時変化が、夫々、示されている。上記ステップ1において、反応温度及び反応炉内の圧力を夫々所定値(例えば 750°C 及び $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$)に設定した後、先ず、最初に NH_3 ガスのみを流量 R_1 (例えば $900\text{cc}/\text{min}$)で供給する(ステップS20)。この供給開始時刻を T_0 とする。また、この時の反応炉の圧力は高圧力 P_1 (例えば 140Pa 以上)である。

【0012】この状態を $T_0 \sim T_1$ 時間(例えば2分間以上)経過するまで継続させ、時刻 T_1 において、 SiH_2Cl_2 ガスを流量 R_2 (例えば $45\text{cc}/\text{min}$)で時刻 T_2 に

至るまで供給する(ステップS21)。 $T_1 \sim T_2$ 時間(例えば30秒間)の間は、流量 R_1 の NH_3 ガスと SiH_2Cl_2 ガスの両者とも供給している状態で、それらの分圧の和(すなわち反応炉の圧力)は P_1 のままである。

【0013】この段階(すなわち初期核形成処理)で窒化シリコン膜はシリコン(図1に符号2で示した下部電極など)上で約 2.6nm 、酸化シリコン(図1に符号3で示した層間絶縁膜など)上で約 1.0nm 夫々生成する。なお、これらの厚さは一形成条件において得られた結果であり、これよりも厚くてもよいし薄くてもよいが、膜厚の均一性を鑑みれば薄い方がより望ましい。

【0014】続いて、 SiH_2Cl_2 ガスの供給を停止し(ステップS22)、 NH_3 ガスのみを時刻 T_3 に至るまで供給する(ステップS30)。 $T_2 \sim T_3$ 時間(例えば2~3分間)の間は、流量を前記 R_1 よりも少ない R_2 (例えば $600\text{cc}/\text{min}$)にし、反応炉の圧力を前記 P_1 よりも低い所定の圧力 P_2 (例えば 60Pa)にする。

【0015】次に、この状態のまま、時刻 T_3 において再び SiH_2Cl_2 ガスの供給を開始し(ステップS31)、 $T_3 \sim T_4$ 時間(例えば1分40秒間)経過させる。この時の SiH_2Cl_2 ガスの流量は前記 R_2 よりも少ない R_4 (例えば $30\text{cc}/\text{min}$)である。また、流量 R_2 の NH_3 ガスと SiH_2Cl_2 ガスの分圧の和は P_2 のままである。

【0016】この段階(すなわち膜成長処理)では、窒化シリコン膜はシリコン上で約 3.4nm 、酸化シリコン上で約 3.4nm 夫々生成し、先の初期核形成処理における膜厚と合わせてシリコン上で約 6.0nm 、酸化シリコン上で約 4.3nm 夫々生成したことになる。初期核形成処理における厚さと同様に、膜成長処理における厚さも一形成条件において得られた結果であり、形成条件を変えることにより異なる厚さの窒化シリコン膜が形成されるのはいうまでもない。

【0017】続いて、時刻 T_4 で SiH_2Cl_2 ガスの供給を停止し(ステップS32)、 NH_3 ガスのみを時刻 T_5 に至るまで供給した後、停止する(ステップS33)。 $T_4 \sim T_5$ 時間(例えば2~3分間)の間は、 NH_3 ガスの流量は例えば R_2 のままで、反応炉の圧力は P_2 若しくはそれよりも低い(図4には低い場合が示されている。)。以上で、窒化シリコン膜の形成が終了する。

【0018】なお、図1中、符号4で示したものはゲート電極などの下層の多結晶シリコン部分、符号5で示したものはシリコン基板、符号6で示したものは上部電極、符号7で示したものは層間絶縁膜、符号8で示したものはアルミニウム配線である。

【0019】以上、詳述したように、本実施例によれば、下部電極2の表面の自然酸化膜の成長が抑制され、従来の減圧CVD装置(ロードロック機構なし)において約 1.8nm もあつた自然酸化膜の厚さは 0.8nm 以下

にまで薄くなる。この上に初期核形成処理と膜成長処理を行って窒化シリコン膜10を6.0nm及びその酸化膜11を1.0nmの厚さで夫々形成すると、容量絶縁膜1の厚さは酸化シリコン膜に換算して4.8nmとなり、電荷の蓄積容量を十分に確保することができる。この際、膜成長処理の前に初期核形成処理を行うことによって、酸化シリコン上における窒化シリコン膜10の成長速度とシリコン上における成長速度との差が小さくなり、酸化シリコン上においても十分な膜厚の窒化シリコン膜10が形成され、耐酸化性も確保される。従って、ロードロック機構付きのCVD装置を用いた容量絶縁膜の薄膜化を達成することができる。また、従来の減圧CVD装置(ロードロック機構なし)において約1.8nmの厚さの自然酸化膜上に上記実施例と夫々同じ厚さで窒化シリコン膜及びその酸化膜の二層を形成すると、容量絶縁膜の厚さは酸化シリコン膜に換算して5.54nmとなり、これに比べて上記実施例においてはその厚さが0.74nm薄くなる。従って、DRAMの高集積化が可能になるだけでなく、容量絶縁膜1が薄くなることによって、下部電極2の厚さを半減させることができるので、下部電極2の形成過程における異物の発生が抑えられるだけでなく、エッチングによる下部電極2の加工や後工程における平坦化などが容易になるなど、製造上の効果も大きい。

【0020】以上本発明者によってなされた発明を実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。例えば、初期核形成処理時における反応炉の圧力が膜成長処理における圧力よりも高ければ、反応温度、各ステップにおける所用時間、各ガスの流量、反応炉の圧力などの各条件を種々変化させてもよいのはいうまでもなく、それら種々の条件に応じた膜厚あるいは特性の容量絶縁膜が形成される。また、ステップS1で反応炉の初期条件を設定した後、ステップS20でNH₃ガスのみを供給する前に、SiH₂Cl₂ガスのみを供給するステップを設けてもよい。この時のSiH₂Cl₂ガスの流量と反応炉の圧力は夫々、例えば45cc/minと60Pa程度であり、例えば5秒間程度行えばよい。その後、上記実施例と同様(S20~S33)に窒化シリコン膜を形成しても同様の効果が得られる。さらに、反応ガスも2種類に限らず3種類以上でもよいし、反応ガス種も上記実施例のものに限らない。さらにまた、容量絶縁膜は上記窒化シリコン膜とその酸化膜とからなる2層構造のものに限らない。

【0021】以上の説明では主として本発明者によってなされた発明をその背景となった利用分野であるDRAMのメモリセルに適用した場合について説明したが、この発明はそれに限定されるものではなく、容量素子を必要とする半導体装置全て、さらには異なる物質が連なっている半導体基板の表面上に均一な厚さの膜を気相成長させる場合に利用することができる。

【0022】

【発明の効果】本願において開示される発明のうち代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば下記のとおりである。すなわち、容量絶縁膜の薄い容量素子を形成することができるので、小さな面積で容量値の大きな素子が得られ、DRAMの蓄積容量に適用すればDRAMの高集積化が可能になる。また、容量絶縁膜が薄くなることによって、下部電極の厚さを半減させることができるので、下部電極の形成過程における異物の発生が抑えられるだけでなく、エッチングによる下部電極の加工や後工程における平坦化などが容易になるなど、製造上の効果も大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る容量絶縁膜の形成方法により容量絶縁膜を形成したDRAMの要部縦断面図である。

【図2】容量絶縁膜の形成手順の一例を示すフローチャートである。

【図3】図2の初期核形成処理の具体的手順及び膜成長処理の具体的手順の一例を示すフローチャートである。

【図4】初期核形成処理及び膜成長処理における反応炉の圧力の経時変化の一例を示すタイムチャートである。

【図5】初期核形成処理及び膜成長処理におけるNH₃ガスの流量の経時変化の一例を示すタイムチャートである。

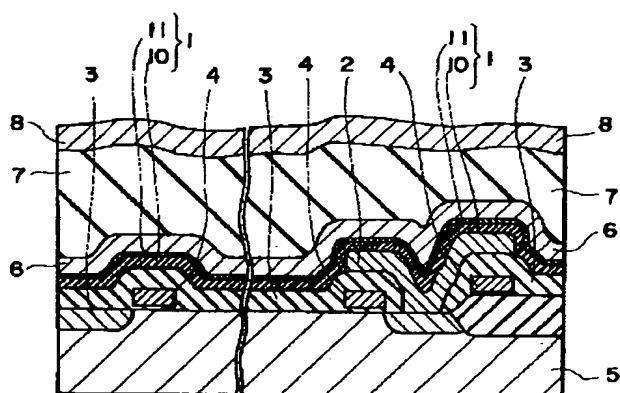
【図6】初期核形成処理及び膜成長処理におけるSiH₂Cl₂ガスの流量の経時変化の一例を示すタイムチャートである。

【図7】従来の減圧CVD装置(ロードロック機構なし)により窒化シリコン膜を形成した状態におけるDRAMの要部縦断面図である。

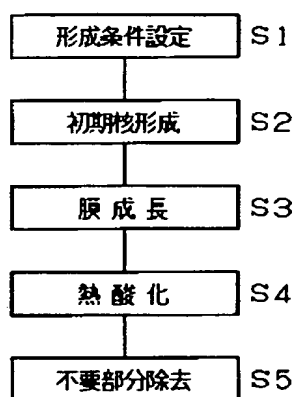
【符号の説明】

- 1 容量絶縁膜
- 2 下部電極
- 6 上部電極
- 10 窒化シリコン膜
- 11 酸化膜
- P₁ 高圧力
- P₂ 所定の圧力

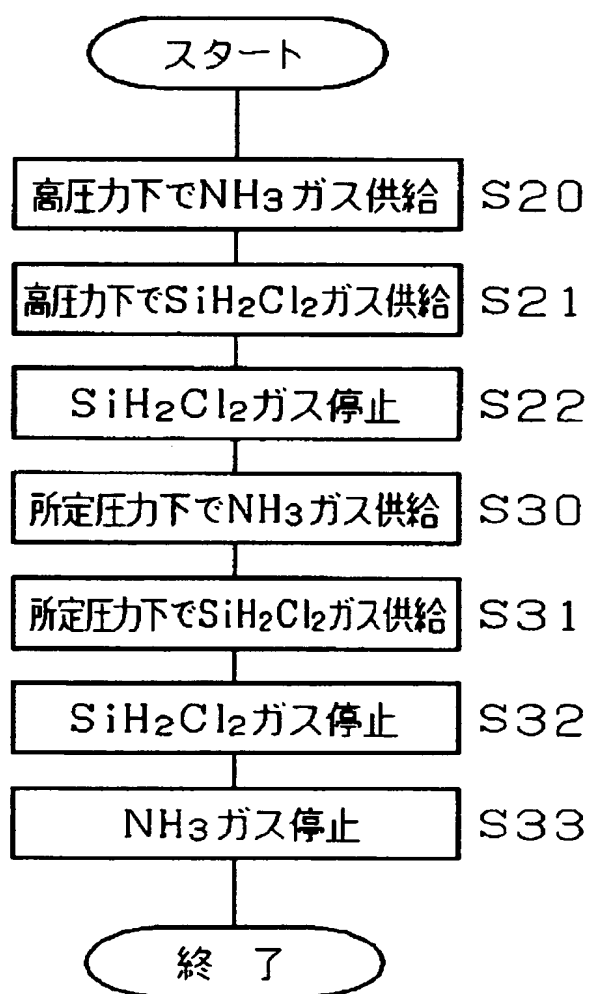
【図1】



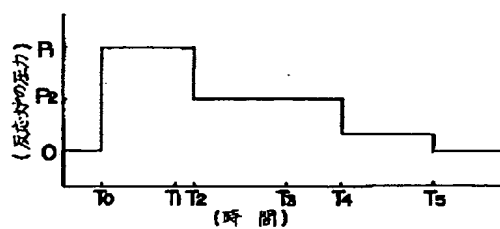
【図2】



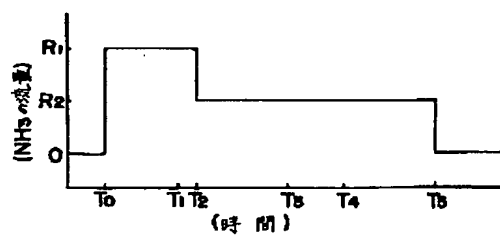
【図3】



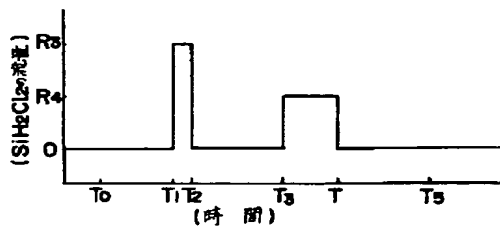
【図4】



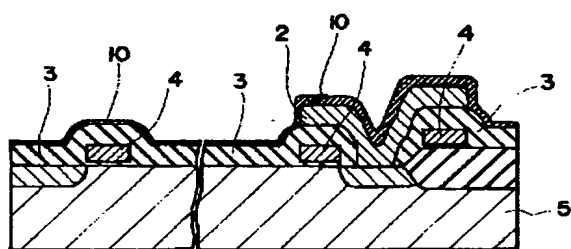
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 杉浦 順
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立
製作所デバイス開発センタ内